



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

196157

(11) (B1)

/22/ Prihlášené 22 09 78
/21/ /PV 6108-78/

(40) Zverejnené 31 05 79

(45) Vydané 15 06 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/06//
C 07 C 63/08//
C 01 B 33/04

(75)
Autor vynálezu

FLOROVIČ STANISLAV ing., FORRÓ JURAJ, LACKOVIČ FRANTIŠEK, TRNAVA
a VÍTEK MICHAL, HORNÁ KRUPÁ

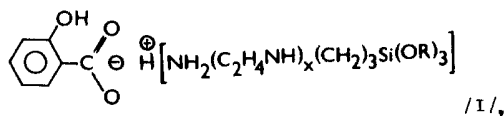
(54) Organokremičité amóniové soli kyseliny o-hydroxybenzoovej a spôsob ich prípravy

1

Vynález sa týka nových organokremičitých amóniových solí kyseliny o-hydroxybenzoovej a spôsobu ich prípravy.

Aminoalkyltrialkoxysilany sú známe /Walter Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie 1968/ a podobne je známe aj ich použitie ako promotorov adhézie, ktoré bolo popísané už v DE patente č. 1 494 381. Aj keď sa zistilo, že tvorba solí aminosilanov má pre niektoré aplikácie nepriaznivý vplyv na zlepšenie adhézie /Bagda E., Kerner D., Adhäsion 5, 124, 1977/ nedá sa ich vplyv jednoducho eliminovať vylúčením kyselín, z dôvodu stabilizácie systémov, z ktorých sú na povrch sklenených vlákien nanášané. Prípravy solí sa pri príprave rôznych lubrikácií najčastejšie prevádzka za použitia kyseliny chlorovodíkovej alebo kyseliny octovej. DE prihláška č. 2 528 382 rozširuje aplikačné použitie aminoalkyltrialkoxysilanov prípravou nových amóniových solí s aromatickými azidosulfonfylkarboxylovými kyselinami. Podobne aj DE prihláška č. 2 452 690 popisuje soli na báze dikarboxylových kyselín a DE patent č. 2 400 039 na báze kyseliny chloroplastičitej.

Vynález popisuje nové organokremičité amóniové soli kyseliny o-hydroxybenzoovej obecného vzorca I



2

v ktorom znamená x celé číslo 0, 1 alebo 2 a R je metyl alebo etyl.

Tieto nové soli sa pripravujú spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že sa kyselinou o-hydroxybenzoovou pôsobí na príslušné aminosilany v prostredí vo vode rozpustného alkoholu, s výhodou metylalkoholu, etylalkoholu, izopropylalkoholu, pri teplote 0 až 50 °C, s výhodou 15 až 30 °C.

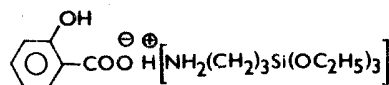
Pretože voda je najčastejším riedidlom pri príprave rôznych lubrikácií, nemá technický význam príprava kryštalických solí, ale roztokov, ktoré sa s vodou miešajú, pretože prípravu solí vo vode nie je možné prevádzkať, z dôvodu malej rozpustnosti samotnej o-hydroxybenzoovej kyseliny vo vode.

Pri štúdiu vlastností rôznych solí na báze aminosilanov s minerálnymi a organickými kyselinami ako promotorov adhézie medzi skleneným vláknom a epoxidovou živcou sme zistili, že uvedené soli výrazne zlepšujú mechanické vlastnosti epoxidových sklolaminátov pri porovnaní s bežnými aminosilanmi, použitými pri ich príprave.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

P r í k l a d 1

Príprava soli vzorca



sa prevádzala v banke s miešadlom a oddeľovacím lievikom.

Násada:

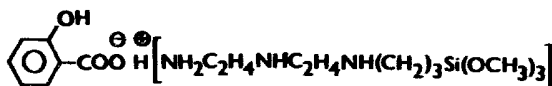
44,3 g / 0,2 mól / γ -aminopropyltriethoxysilanu
27,6 g / 0,2 mól / o-hydroxybenzoovej kyseliny
71,9 g izo-propylalkoholu

Do baňky sa vložila kyselina, alkohol a za miešania sa pomaly po kvapkách v priebehu 15 minút pridal silan. Reakčným teplom sa obsah baňky vyhriev na 35 až 40 °C. Amóniová soľ sa uskladnila pri teplote -5 °C. Kryštalizácia neprebehla ani po 2 týždňoch, čo umožňuje výhodne soli skladovať vo forme roztokov. Vodné roztoky solí sú číre a stabilné. Rozpustením vo vode sa pripravil roztok obsahujúci 0,5 % hmot. soli, ktorý sa použil na úpravu sklenených vlákien. Týmto roztokom sa upravili vlákna priamo pri ich výrobe z platinovej pece. Upravené sklenené vlákna z E-skla o hrúbke 13 mikróvov vo forme kokónov sa nechali cca 24 h voľne predsušiť a po tejto dobe sa dosušili pri 125 °C 4 h. Sklenené pramene sa použili ako výstuž epoxidovej živice na báze 2,2-bis(p-hydroxyfenyl)propanu a epichlorhydrínu s obsahom 0,50 ekvivalentov epoxi/100 g, vytvrdenej za použitia tvrdidla na báze dietylentriamínu. Vyhodnocovanie sklolaminátov sa prevádzalo skúškou pevnosti na ohyb podľa ČSN 640 607 a umelé stárnutie 2 h varom vo vode. Podobným spôsobom sa pripravil 0,5 % hmot. roztok základného aminosilanu vo vode, t.j. γ -aminopropyltriethoxysilanu, ktorým sa rovnako upravilo a vyhodnotilo sklenené vlákno v epoxidovej živici. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke.

Promotor adhézie	Obsah skla / % hmot. /	Medza pevnosti v ohybe /MPa/	
		za sucha	po vare
aminosilan	66,5	1 078	964
amóniová soľ	66,0	1 210	1 085

P r í k l a d 2

Príprava soli vzorca

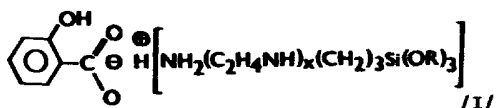


Násada:

53 g / 0,2 mól / N- β -etyléndiaminoetyl / γ -aminopropyltrimetoxysilanu
27,6 g / 0,2 mól / o-hydroxybenzoovej kyseliny
80,6 g izo-propylalkoholu

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Organokremičité amóniové soli kyseliny o-hydroxybenzoovej obecného vzorca I



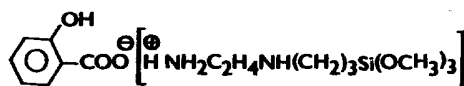
v ktorom znamená x celé číslo 0,1 alebo 2 a R je metyl alebo etyl.

Do baňky sa vložila kyselina a 40 g alkoholu. Z oddeľovacieho lievika sa za intenzívneho miešania po kvapkách pridal roztok silanu v zbytku alkoholu tak, aby teplota neprestúpila 50 °C, /20 minút/. Kvarternizácia je kvantitatívna a soľ je neobmedzene rozpustná vo vode. Vlastnosti epoxidového sklolaminátu sa vyhodnotili rovnakým spôsobom ako v príklade 1 a sú uvedené v tabuľke.

Promotor adhézie	Obsah skla / % hmot. /	Medza pevnosti v ohybe /MPa/	
		za sucha	po vare
aminosilan	66,7	1 150	1 068
amóniová soľ	66,2	1 280	1 230

P r í k l a d 3

Príprava soli vzorca

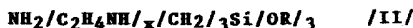


Násada:

38,9 g / 0,2 mól / γ - β -aminoetyl / aminopropyltrimetoxysilanu
27,6 g / 0,2 mól / o-hydroxybenzoovej kyseliny
66,5 g / izo-propylalkoholu
Do baňky sa vložila kyselina, alkohol a ponorila sa do Dewarovej nádoby s ľadom. Po ochladení na 0 °C sa pomaly za miešania pridal silan tak, aby teplota neprestúpila 10 °C. Po pridaní celkového množstva silanu sa roztok koncentrácie 0,5 % hmotnostných solí vo vode použil na úpravu sklenených vlákien. Vyhodnocovanie epoxidového sklolaminátu sa previedlo rovnakým spôsobom ako v príklade 1 a vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Promotor adhézie	Obsah skla / % hmot. /	Medza pevnosti v ohybe /MPa/	
		za sucha	po vare
aminosilan	65,8	1 124	1 070
amóniová soľ	66,1	1 250	1 200

2. Spôsob prípravy solí podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa pôsobí o-hydroxybenzoovou kyselinou na aminosilany obecného vzorca II



v ktorom x a R má rovnaký význam ako v bode 1, v prostredí vo vode rozpustného alkoholu pri teplote 0 až 50 °C.